

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-64156  
(P2001-64156A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
A 6 1 K 7/48 7/00		A 6 1 K 7/48 7/00	N S

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 21 頁)

(21)出願番号	特願2000-241120(P2000-241120)	(71)出願人	591010376 バイヤースドルフ・アクチエンゲゼルシャ フト BEIERSDORF AKTIENGE SELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー-20245ハンブル ク・ウンナシユトラーセ48
(22)出願日	平成12年8月9日(2000.8.9)	(72)発明者	ハインリヒ・ゲルスーバルラク ドイツ・デー-25495クマーフェルト・キ ービッツグルント11
(31)優先権主張番号	1 9 9 3 8 7 5 7. 5	(74)代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	平成11年8月16日(1999.8.16)		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水中油型の化粧品品の又は皮膚科学的調剤

(57)【要約】

【課題】 非常に低粘度で先行技術の欠点を有していな  
いO/W調剤を提供すること、電解質濃度の増加に対し  
て安定な低粘度の化粧品品の及び皮膚科学的O/Wエマル  
ションを提供することならびにO/W調剤の安定化の方  
法を提供すること。

【解決手段】 疎水性及び／又は両親媒性固体が導入さ  
れている油相ならびに水相を含んでなり、油相と水相の  
間の密度の差(25℃において、chemopro/P  
AからのDMA 45型のコンピューター化デジタル密  
度計を用いて決定可能)が $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下であ  
る水中油型の低粘度化粧品品の又は皮膚科学的調剤なら  
びにO/W調剤の安定化方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 疎水性及び／又は両親媒性固体が導入されている油相ならびに水相を含んでなり、油相と水相の間の密度の差（25℃において、chempro/PAからのDMA 45型のコンピューター化デジタル密度計を用いて決定可能）が $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする水中油型の低粘度化粧品の又は皮膚科学的調剤。

【請求項2】 さらに化粧品の又は皮膚科学的助剤、添加剤及び／又は活性成分がさらに存在することを特徴とする請求項1に従う調剤。

【請求項3】 この調剤の粘度が $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満、特に $1500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満（25℃においてHake粘度計VT-02を用いて決定可能）であることを特徴とする請求項1及び2の1つに従う調剤。

【請求項4】 調剤がスプレー噴霧可能であることを特徴とする請求項1～3の1つに従う調剤。

【請求項5】 油滴の直径が平均で $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする請求項1～4の1つに従う調剤。

【請求項6】 全体的調剤の密度が $0.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ より大きい、特に $0.95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ より大きいことを特徴とする請求項1～5の1つに従う調剤。

【請求項7】 1種もしくはそれより多い乳化剤の含有率がそれぞれの場合に調剤の合計重量に基づいて1重量%未満、特に0.5重量%未満であることを特徴とする請求項1～6の1つに従う調剤。

【請求項8】 乳化剤-非含有であることを特徴とする請求項1～7の1つに従う調剤。

【請求項9】 1種もしくはそれより多い増粘剤の含有率が調剤の合計重量に基づいて0.05重量%～0.15重量%であることを特徴とする請求項1～8の1つに従う調剤。

【請求項10】 化粧品の又は皮膚科学的光保護組成物としての請求項1～9の1つに従う調剤の使用。

【請求項11】 2つの相の間の密度の差（25℃において、chempro/PAからのDMA 45型のコンピューター化デジタル密度計を用いて決定可能）が $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下となるようなやり方で、疎水性及び／又は両親媒性固体を加えることにより、油相の密度を水相の密度に適合させることを特徴とするO/W調剤の安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満の粘度を有する水中油型の化粧品の及び皮膚科学的調剤(cosmetic and dermatological preparation)、特にスプレー噴霧可能なO/Wエマルションならびに相の密度を適合させることによりO/W調剤を安定化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び課題】化粧品の調剤は本質的にスキンケアのために用いられる。人の皮膚は人間の最大の器官であり、多数の生命機能を果たしている。皮膚は成人において約 $2\text{ m}^2$ の平均面積を有し、保護及び感覚器官として顕著な役割を有する。その多くの機能の中で（例えば熱調節のため）、皮膚（及び従って結局は生物全体）が乾燥しきってしまうのを妨げる障壁機能は何より最も重要である。同時に皮膚は外部物質（例えば汚れ、化学製品、微生物）の侵入及び吸収に対する保護装置として働く。さらにそれは人の代謝における調節及び標的器官として重要な役割を有する。

【0003】化粧品のスキンケアの主な目的は、環境的影響に対する、及び内在性物質（ならびに水、又天然の脂肪、電解質など）の損失に対する障壁としての皮膚の自然の機能を強化もしくは再構築することである。

【0004】スキンケアの他の目的は、毎日の洗浄により引き起こされる脂質と水の皮膚による損失を補うことである。これは、自然の再生能力が不十分な場合に特に重要である。さらにスキンケア製品は環境的影響に対して、特に日光及び風に対して保護し、皮膚老化を遅らせなければならない。

【0005】日射の紫外部分の皮膚への有害な影響は一般に知られている。そのそれぞれの波長に依存して、光線は皮膚器官に種々の影響を有する： $290\text{ nm}$ 未満の波長を有するUV-C線は地球の大気中のオゾン層により吸収され、生理学的に重要ではない。対照的に、 $290\text{ nm}\sim 320\text{ nm}$ の範囲内、UV-B領域の光線は紅斑、単純な日焼け又は種々の重度の熱傷さえ引き起こす。UV-A線（ $320\sim 400\text{ nm}$ ）は、皮膚において光学的、特に光毒性反応及び慢性的変化を開始させる点で、UV-B線よりずっと有害である。例えばUV-A線はそれだけで、非常に正常な毎日の条件下において、短期間内にコラーゲン及びエラスチン繊維に損傷を与えるのに十分である。UV-B線の有害な影響は、UV-A線によってさらに強化もされ得る。

【0006】さらに、非常に低い線量でさえ光化学反応を開始させることができる。これらは特に遊離基の生成を含み、それが今度はその高い反応性の結果として制御されない二次反応を開始させ得る。そのような反応を妨げるために、UVフィルター物質と同様に酸化防止剤及び／又は遊離基掃去剤を化粧品のもしくは皮膚科学的調剤にさらに加えることも可能である。

【0007】医薬的局所用組成物は通常1種もしくはそれより多い薬剤を有効な濃度で含む。単純にするため、化粧品の及び医薬の使用及び対応する製品を明確に区別するためにドイル連邦共和国の法規定(legal provisions)（例えばCosmetics directive, Foods and Drugs Act）を引用する。

【0008】スキンケア組成物の分野における最も重要

な型の製品は乳液である。乳液は分散2-もしくは多相系であり、化粧品の乳液は少なくとも1つの脂肪相

(脂肪及び鉱油、脂肪酸エステル、脂肪族アルコールなど)及び少なくとも1つの水相(水、グリセロール、グリコールなど)から成り、それらは乳化剤を用いて極微滴の形態で互いの中に分布している。油相が水相中に微細に分布している場合、これは水中油型乳液(O/W乳液、例えばミルク)である。O/W乳液の基本的性質は水により決定され、すなわち皮膚上での油っぽさが少なく、むしろ艶がなく、W/O乳液より皮膚中に迅速に吸収される。

【0009】熱力学的観点から見るとエマルションは不安定な系であるが、数年間安定な化粧品の乳液を調製することが可能である。エマルションは、あらかじめ示された期間に及んで、液滴寸法分布における測定可能な時間的もしくは空間的変化が確立され得ない場合に安定と記述される。

【0010】エマルションの安定性又は不安定性は多様な因子に依存する。まず、W/Oエマルションの水相は例えば、水相と油相が異なる密度を有するので沈降に向かう傾向がある。従ってO/Wエマルションの油相はクリーミングに向かう傾向を有する。

【0011】さらに、微細に分布した分散相の液滴の間の引力のために、液滴凝集が起こり得、その場合凝集体の各液滴は、最初は連続相の薄いフィルムにより互いから離れたままである。この場合、最初の液滴寸法分布は表面上変化しただけであり、この場合は攪拌もしくは震盪により復帰させることができる。

【0012】しかしながら、接触している液滴はさらに融合することもでき、それは液滴寸法分布の真の変化を生じ、それはエネルギーの投入によってのみ戻すことができる。この現象は融合と呼ばれる。エマルションの外相がより粘性であるほど、融合のプロセスはよりゆっくり進行する。

【0013】記載したプロセスは個別に、又は一緒に起こり得る。1つのプロセスが多くの場合に他のプロセスを開始させるか、又は強める。かくして例えばO/Wエマルションにおける凝集体の生成は油相のクリーミングを促進する。エマルションの分散状態が部分的又は完全に失われると2相は分離し、これは乳化破壊(emulsion breaking)と呼ばれる。

【0014】従って、比較的長期間に及ぶエマルションの安定化は、2相の分離を妨げるか、又は少なくともエマルションがその意図されている目的を満たしてしまうまでそれを遅らせる助剤を必要とする。

【0015】これらの助剤は第1に分散相の液滴が融合するのを妨げることに、界面を安定化しなければならない。理想の場合には、これらの物質はさらに液滴の反発を生じ、それは液滴が接触するのを妨げ、かくして凝集(凝集体生成)を回避する。

【0016】第2に、助剤は相のクリーミング又は沈降を妨害するために用いられる。

【0017】乳化剤は、好ましくは油相と水相の間の界面にそれ自身を置くことにより、これらの2つの相の間の界面張力を妨げることができる界面-活性物質である。これは、その両親媒性分子構造の結果として可能になる: 乳化剤は少なくとも1つの極性(親水性)基及び少なくとも1つの非極性(親油性)基を有する。結局それは親水性相と親油性相の両方において可溶性である。対応する相においてより可溶性である部分がこの相の中に突き出、結果として2つの相の間の界面張力を低める。

【0018】乳化剤は化学的な点で非常に種々さまざまなカテゴリーに属するので、それを分類する試みは難しい。乳化剤がより迅速に界面張力を低め、界面張力の平衡値が低い程、乳化剤はより有効である。

【0019】さらに、乳化剤は界面フィルム及びかくして「物理的」障壁の形成の結果としても安定化させ、その結果、凝集体生成及び乳化された粒子の融合が妨げられる。界面に乳化剤が位置する結果として、液滴は帯電してそれらが互いに反発するか、あるいは安定な、多くの場合に高粘度の、又は固体でさえある保護層が液滴の回りに形成される。

【0020】しかしながら、化粧品のもしくは皮膚科学的エマルションの実際の調製の場合、1種もしくはそれより多い乳化剤の使用は、そのみでは一般に不十分である。化粧品のもしくは皮膚科学的調剤の安定性のため重要な因子は:

- ・2つの相の互いの中における非常に微細な分布、分散粒子が小さい程、エマルションはより安定である、
- ・外相の高粘度、
- ・安定な界面フィルム、
- ・釣り合った相容積比でもある。

【0021】従って、乳化剤系はほとんどの場合に実際の乳化剤の他に共乳化剤(coemulsifier)、安定剤あるいは作用機構に依存して増粘剤(bodying agent)、増粘剤(thickener)又は保護コロイドとも呼ばれるさらなる成分を含まなければならない。

【0022】単純にするために下記で安定剤と呼ぶこれらの物質は、エマルションの安定性を向上させる。安定剤は界面-活性であってはならないが、両親媒的に構築された化合物であることができる。

【0023】エマルションを安定化する1つの選択肢は、上記に従うと、外相の粘度を増加させることである。この粘度増加は一般に分散された液滴の移動性を有意に低下させ、その結果として沈降又はクリーミングの速度が低下する。この結果、液滴が出会う頻度も減少し、それは融合に向かう傾向を低める。

【0024】例えば、外相の粘度を、例えばゲル及び/

又は板状液晶を形成する増粘剤の添加により増加させることができる。原則として乳化剤も乳化剤ゲルネットワークの形成の結果として液体の粘度を増加させることができる。しかしながら、これには比較的多量の乳化剤が必要であり、それは相の間の界面全体に乳化剤分子がコーティングされる場合のみにゲルネットワークが形成されるからである。

【0025】適した相容積比の選択によってエマルジョンの破壊を妨げることもできる。この事実を示すために、等しい直径の金属球（内相）と液体（外相）の系としてエマルジョンを想像されたい。この単純なモデルにおいては、液体全体が金属球で満たされると、沈降又はクリーミングはもう起こり得ない。分布として可能な限り密度の高い球の充填を仮定すると、これは正確に1：2の比率において、すなわちエマルジョンの2/3が内相から成る場合にそうなる。エマルジョンの粘度は内相の割合が増加するとともに増加するのは明らかであり、それは分散された液滴の移動性が結果として束縛されるようになるからである。

【0026】当該技術分野における熟練者はもちろん、例えば室温から皮膚温度の範囲内で展延することができるクリーム及び軟膏の形態における、あるいはこの温度範囲内で流動可能であるローション及びミルクとしての化粧品のもしくは皮膚科学的使用のための安定なO/W調剤の調製のための多数の選択肢を承知している。これに関し、「正しい」乳化剤もしくは乳化剤系の選択と同様に、特に調剤のさらに別の組成が重要である。

【0027】O/Wエマルジョンは、一般に、水相の粘度を増加させる増粘剤により安定化される。この目的のための適した増粘剤の例はポリアクリレート（カルボマー（carbomer））及び他の有機増粘剤である。安定性を向上させるこの方法の欠点は、電解質に対するこれらの調剤の感受性である。さらに、この方法で主に比較的高粘度の調剤（クリーム又は軟膏のような）が調製されるべきことはもちろんである。相容積比によるO/Wエマルジョンの安定化も一般に粘性の調剤を生ずる。

【0028】「液体」（＝流動可能）稠度のエマルジョンは化粧品において、例えばケアローション、クレンジングローション、フェイスローション又はハンドローションとして用いられる。それらは一般に約2000 mPa・s～約10,000 mPa・sの粘度を有する。流動可能なエマルジョンの安定性は特別な注意を必要とし、それは有意により高い粒子の移動性がより速い融合を助長するからである。

【0029】これらの先行技術の液体エマルジョンは一それらも一般に増粘剤を含むので一比較的高い電解質の濃度に対して安定でなく、それは相分離に現れる。しかしながら、例えば水溶性UVフィルターのようなある種の電解質を用い、その他の物理的、化学的もしくは生

理学的性質を利用することができるのが多くの場合に望ましい。多くの場合、乳化剤系の適した選択がある程度まで救済を与え得るが、そうすると他の欠点と同じ頻度で（just as often）起こる。

【0030】議論した欠点は、例えば比較的多量の1種もしくはそれより多い乳化剤が必要であるということにあり得る（例えば3重量%又はそれより多く）。しかしながら、乳化剤でさえ一究極的にいずれかの化学物質と同様に一個々の場合にアレルギー反応又は使用者の過敏性に基づく反応を開始させ得るので（もちろん通常の化粧品用乳化剤の使用は一般に全く許容され得るが）、化粧品のもしくは皮膚科学的調剤の乳化剤含有率を可能な限り低く保つのが望ましい。

【0031】非常に低い粘度を有するエマルジョン（低粘度もしくはスプレー噴霧可能なエマルジョン）はこれまで、上記に従い、全く調製できないわけではないとしても（if at all）、かなりの努力を以て初めて調製することができた。従ってそのような調剤の供給は非常に少ない。それにもかかわらず、そのような調剤はこれまで知られていない化粧品の結果を消費者に与えることができるはずであった。

【0032】ヨーロッパ特許明細書667 144は、水中油型エマルジョンであり、光吸収剤として金属酸化物に基づく無機ナノ顔料（inorganic nanopigments）を含む化粧品のサンプロテクト組成物につき記載しており、該調剤をスプレー噴霧することも可能である。これらの調剤は転相により調製され、従って特に微細分散であるPITエマルジョンである。しかしながら、この明細書は本発明への道を指摘することはできなかった。

【0033】一般に先行技術の低粘度調剤は多くの場合、それが狭い用途範囲あるいは束縛された原料の選択に制限されているという欠点を有する。比較的高濃度の極性油成分の導入も多くの場合に問題を与える。しかしながら、いくつかの場合には、例えば固体UVフィルター物質を溶解するため、そしてそうすることにおいて高いサンプロテクト因子を達成できるように、多量の極性油成分を調剤中に導入するのが望ましい。

【0034】本発明の目的は、非常に低い粘度を有し、先行技術の欠点を有していない水中油型の調剤を調製することであった。本発明の他の目的は、電解質濃度の増加に対して安定であり、その中に多量の極性油成分を導入することができる可能な限り低粘度の化粧品のもしくは皮膚科学的O/Wエマルジョンを調製する方法を見いだすことであった。O/W調剤を安定化する方法を見いだすことも本発明の目的であった。

【0035】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、これらの目的は、疎水性及び/又は両親媒性固体が導入されている油相ならびに水相を含んでなり、油相と水相の間の

密度の差（25℃において、chempro/PAからのDMA 45型のコンピューター化デジタル密度計を用いて決定可能）が $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下であり、必要に応じて、通常の化粧品もしくは皮膚科学的助剤、添加剤及び／又は活性成分を含んでなる水中油型の低粘度化粧品又は皮膚科学的調剤により達成される。

【0036】本発明は、2つの相の間の密度の差が $0.01\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下となるようなやり方で、疎水性及び／又は両親媒性固体を加えることにより、油相の密度を水相の密度に適合させることを特徴とするO/W調剤の安定化の方法も提供する。

【0037】本発明は、この方法により得られ得るO/W調剤も提供する。

【0038】本発明に従う調剤はすべての点で完全に満足できる調剤であり、束縛された原料の選択に制限されていない。従ってそれは多様な用途目的を有する調剤形態のための基剤として用いるのに特別に適している。本発明に従う調剤は油相及び水相における分解に対して優れた安定性を有し、非常に優れた感覚的性質、例えば皮膚上における展延性又は皮膚中に吸収される能力を示す。

【0039】本発明に従う調剤がさらなる安定剤—例えば増粘剤（bodying agents）、増粘剤（thickener）又は保護コロイドなどのような—の添加なしでも非常に安定であることならびに例えば比較的多量の極性油成分を問題なく導入できることは、特に驚くべきであった。

【0040】本発明に従う調剤はすべての点で低粘度O/Wエマルジョンに関する先行技術を高めるものである。

【0041】さらに、非常に安定なO/W調剤、例えば高い光保護因子を有するスプレー可能な調剤を本発明に従う方法により驚くほど簡単な方法で得ることができる。

【0042】調剤が1重量%（調剤の合計重量に基づいて）より有意に少ない1種もしくはそれより多くの乳化剤を含むことは、本発明に従って特に有利である。調剤の合計重量に基づいて0.5重量%未満の1種もしくはそれより多い乳化剤を含むか、あるいは全く乳化剤を含有さえない本発明に従う調剤が特別に好ましい。

【0043】本発明に従う調剤の油滴の平均直径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるのも有利である。本発明の目的のためには、その全体的密度が $0.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ より大きい、特に $0.95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ より大きい調剤が好ましい。

【0044】本発明に従うO/W調剤が、必要ではないが、安定剤も含むとしたら、それも有利であり得、それは有利には増粘剤の群から選ばれる。1種もしくはそれより多い増粘剤の含有率を調剤の合計重量に基づいて0.05重量%～0.15重量%の範囲から選ぶのが有利である。

固体

本発明の目的のために有利な両親媒性固体は例えば改質フィロシリケートである。

【0045】シリケートはオルトケイ酸 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ の塩及びエステル（ケイ酸エステル）及びその縮合生成物である。シリケートはほとんどの型を含有する鉱物の種類であるのみでなく、地質学的及び工業的観点からも非常に重要である。地殻の80%より多くがシリケートから成る。フィロシリケートは（理想的には） $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体の2次元的無限層を有し、各四面体が3個の架橋酸素により隣接する四面体に結合しているシリケート構造である。

【0046】フィロシリケートは大きなイオン交換容量を有し、ケイ素をアルミニウムにより置き換えることができ、これを今度はマグネシウム、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、Znなどと置き換えることができるので、それに関して近似的化学式しか示すことができない。生じ得る層の負の電荷は通常はカチオンにより、特に層間位置の $\text{Na}^+$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ により釣り合わされる。

【0047】フィロシリケートは水（2～7倍量の）又は他の物質、例えばアルコール、グリコールなどのインターカレーション（intercalation）により膨潤することができる。従って化粧品の組成物における増粘剤としてのその使用はそれ自体既知である。しかしながら先行技術は本発明への道を指摘することはできなかった。

【0048】本発明の目的のために有利なフィロシリケートは例えば非改質且つ非膨潤状態におけるその最大膨張方向が平均で $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の長さを有するものである。例えば用いられる改質フィロシリケート粒子の平均膨張は $1000\text{ nm}\times 100\text{ nm}\times 1\text{ nm}$ 及びそれ未満であることができる。化粧品のもしくは皮膚科学的調剤中の改質フィロシリケート粒子の有効寸法は当然、インターカレーションされる物質の量に依存する。

【0049】本発明の目的のために有利な改質フィロシリケートは例えば改質スメクタイトである。

【0050】スメクタイトは常に非常に微細な粒子状（ほとんどの場合に $<2\text{ }\mu\text{m}$ ）の3層粘土鉱物（2:1フィロシリケート）であり、それは主に板一形、コケイ様（moss-like）又は球状の凝集体として存在し、そこにおいて8面体的に配位したカチオンの中心層が $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体の2つの層により挟まれている。スメクタイトは理想的には以下の構造式により記述され、式中、白色に塗られた丸はケイ素及び／又はアルミニウム原子を示し、淡い灰色に塗られた丸は酸素原子であり、暗灰色に塗られた丸は水素原子であり、黒色に塗られた丸はアルミニウム、マグネシウム、鉄原子及び／又は他の交換カチオンである：

【0051】

【化1】



【0052】有利な改質スメクタイトは例えば改質モン  
トモリロナイトである。モンモリロナイトは近似的化学式  $Al_2[(OH)_2/Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$  又は  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$  により記述され、ジ  
八面体スメクタイト (dioctahedral sm  
ectites) に属する粘土鉱物である。

【0053】例えば改質ヘクトライトも本発明の目的の  
ために特に有利である。ヘクトライトはスメクタイトに  
属し、近似的化学式  $M^{+}_{0.3}(Mg_{2.7}Li_{0.3})[Si_4O_{10}(OH)_2]$  を有し、ここで  $M^{+}$  はほとんどの場合に  
 $Na^{+}$  である。

【0054】改質ベントナイトも本発明の目的のために  
有利である。ベントナイトはスメクタイト、特にモン  
トモリロナイトを主鉱物として含有する粘土及び岩石で  
ある。「粗」ベントナイトはカルシウムベントナイト (英  
国ではフラー土と呼ばれる) 又はナトリウムベントナ  
イト (又：ワイオミングベントナイト) のいずれかであ  
る。

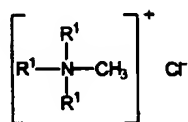
【0055】本発明の目的のための改質フィロシリケ  
ートは、例えば第4級アンモニウム化合物との反応により  
その親有機性 (organophilicity) (ま  
た：親油性 (lipophilicity)) が向上し  
ているフィロシリケート、特にすでに挙げたフィロシリ  
ケートの型である。そのようなフィロシリケートは親有  
機性フィロシリケートとも呼ばれる。

【0056】本発明の目的のために特に有利なのはベン  
トン (bentonites)、すなわちアルキルアンモニ  
ウム塩基とのイオン交換反応により製造されるモン  
トモリロナイト (もしくはベントナイト) 及び/又はヘ  
クトライトの有機誘導体である。

【0057】本発明の目的のために有利な改質フィロシリ  
ケートは、例えばフィロシリケートをクォータニウム  
-18 (quaternium-18) と反応させるこ  
とにより得られ得る。クォータニウム-18は第4級塩  
化アンモニウム塩の混合物であり、それは限定された構  
造式：

【0058】

【化2】



【0059】により記述され、式中、基  $R^1$  は互いに独  
立してメチル及び12〜20個の炭素原子の鎖長を有す

る水素化脂肪酸基 (hydrogenated tall  
ow radicals) から成る群より選ばれる。

【0060】本発明に従うと、ヘクトライトと塩化ステ  
アラルコニウム (塩化ベンジルジメチルステアリルアン  
モニウム) の反応生成物であるステアラルコニウムヘ  
クトライトならびにヘクトライトとクォータニウム-18  
の反応生成物であるクォータニウム-18ヘクトライト  
が特に好ましく、それらは例えば Nordmann &  
Rassmann から Bentone 27 及び Ben  
tone 38 の商品名の下に入手可能である。

【0061】X-線非晶質酸化顔料も有利な疎水性及  
び/又は両親媒性固体である。X-線非晶質酸化顔料  
は、X-線回折実験において全く結晶構造を示さない  
か、又は認識し得る結晶構造を示さない金属酸化物又は  
半金属酸化物である。そのような顔料は多くの場合に炎  
反応 (flame reaction) により、例えば  
ハロゲン化金属もしくは半金属を炎中で水素及び空気  
(もしくは純粋な酸素) と反応させることにより得られ  
得る。

【0062】好ましいX-線非晶質酸化顔料はAer  
osil<sup>R</sup>型の酸化ケイ素 (CAS No. 7631-8  
6-9) である。DEGUSSA AG/Frankf  
urt から入手可能なAerosils<sup>R</sup>は小さい粒度  
(例えば5〜40nm) を特徴とし、粒子は非常に均一  
な寸法の球状粒子とみなされている。巨視的には、Ae  
rosils<sup>R</sup>はさらさらした (loose) 白色粉末  
と認識され得る。

【0063】有利なAerosil<sup>R</sup>等級は例えばAe  
rosil<sup>R</sup> OX50、Aerosil<sup>R</sup> 130、Ae  
rosil<sup>R</sup> 150、Aerosil<sup>R</sup> 200、Ae  
rosil<sup>R</sup> 300、Aerosil<sup>R</sup> 380、Ae  
rosil<sup>R</sup> MOX 80、Aerosil<sup>R</sup> MO  
X 170、Aerosil<sup>R</sup> COK 84、Ae  
rosil<sup>R</sup> R 202、Aerosil<sup>R</sup> R 80  
5、Aerosil<sup>R</sup> R 812、Aerosil<sup>R</sup> R  
974、Aerosil<sup>R</sup> R 976である。

【0064】さらに別の有利な疎水性及び/又は両親媒  
性固体は、例えば両親媒性及び/又は疎水性金属酸化物  
の群、特に酸化チタン、酸化亜鉛及び二酸化ケイ素から  
成る群より選ばれる超微粉砕された無機顔料であり、金  
属酸化物は個別に、又は混合物として存在することがで  
きる。これに関し、用いられる両親媒性金属酸化物が、  
おそらく天然に存在するいずれの変態において存在する  
かは本質的に重要でない。

【0065】用いられる顔料の平均粒径を1nm〜20

0 nm、特に有利には5 nm～100 nmであるように選ぶのが有利である。

【0066】本発明に従うと、化粧品的及び皮膚科学的調剤は、UV光線に対して皮膚を保護するために化粧品中で通常用いられる疎水性無機マイクロ顔料 (hydrophobic inorganic micropigment) も含むことができる。これらはチタン、亜鉛、鉄、ジルコニウム、ケイ素、マンガン、アルミニウム、セリウム及びそれらの混合物の酸化物ならびに酸化物が活性剤である変態である。二酸化チタンに基づく顔料が特に好ましい。

商品名	入手先
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Trees BN <sup>R</sup>	Carborundum
Wacker-Bornitrid	BNP
	Wacker-Chemie

用いられる窒化ホウ素粒子の平均粒径を20 μm未満、特に有利には15 μm未満であるように選ぶのが有利である。

【0069】水への反発のために表面処理された（「コーティングされた」）固体も本発明に従って有利であり、目的はこれらの固体の疎水性及び／又は両親媒性を形成するか、又は保持することである。この表面処理は、それ自体既知の方法により薄い疎水性層を固体に与えることを含むことができる。

【0070】例として二酸化チタンを用いて下記に記載するそのような方法は、例えば

$$n\text{TiO}_2 + m(\text{RO})_3\text{Si}-\text{R}' \rightarrow n\text{TiO}_2(\text{surf.})$$

に従う反応により疎水性表面層を形成することにより、n及びmは所望通りに用いられるべき化学量論的パラメーターであり、R及びR'は所望の有機基である。TiO<sub>2</sub>顔料、例えばステアリン酸アルミニウムがコーティングされ、TAYCAからMT 100 Tの商品名の下に入手可能なものが特に有利である。

【0071】さらに別の有利なコーティングは水酸化アルミニウム又は水和酸化アルミニウム（また：アルミナ (Alumina), CAS No. : 1333-84-2）から成り、それに次いでステアリン酸が適用される。アルミナで予備処理された金属酸化物粒子に他の疎水性コーティング、例えばポリオルガノシロキサンを適用するものさらに好ましい。アルミナ及びステアリン酸がコーティングされた有利な疎水性二酸化チタン顔料は、例えばKemiraからUV TitanM160

【0067】本発明の目的のために、実質的に純粋な顔料粒子、特に食品工業において色素として用いることができるものを用いるのも有利である。例えばMerckから入手可能な酸化亜鉛顔料及びHaarmann & ReimerからZinkoxid neutralの商品名の下に、又はHarcros Chemical GroupからNanoXの商品名の下に入手可能なものが有利である。

【0068】本発明の目的のために有利な実質的に純粋な顔料粒子は下記に挙げる窒化ホウ素でもある：

商品名	入手先
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Trees BN <sup>R</sup>	Carborundum
Wacker-Bornitrid	BNP
	Wacker-Chemie

の商品名の下に入手可能である。

【0072】本発明に従うさらに別の有利な固体のコーティングはジメチルポリシロキサン（また：ジメチコン (dimethicone)）から成り、それはトリメチルシロキシ単位で末端が遮断された完全にメチル化された線状シロキサンポリマーの混合物である。本発明の目的のために特に有利なのは、この方法でコーティングされた酸化亜鉛顔料及び窒化ホウ素粒子である。例えばジメチコンで処理され、CarborundumからTrees BN<sup>R</sup> UHP 1106の商品名の下に入手可能な窒化ホウ素粒子が有利である。

【0073】メチコン (methicone) とも呼ばれる線状ポリシロキサンであるポリメチル水素シロキサンを用いるコーティングも有利である。メチコンがコーティングされた有利な窒化ホウ素粒子は例えばCarborundumからTrees BN<sup>R</sup> UHP 1107の商品名の下に入手可能なものである。

【0074】本発明に従う固体にジメチルポリシロキサン、特に200～350個のジメチルシロキサン単位の平均鎖長を有するジメチルポリシロキサン及びシリカゲルの混合物をコーティングするのも有利であり、それはシメチコン (simethicone) とも呼ばれる。無機顔料に水酸化アルミニウム又は水和酸化アルミニウム（又：アルミナ, CAS No. : 1333-84-2）をさらにコーティングするのは、特に有利である。シメチコン及びアルミナがコーティングされ、コーティングが水も含み得る二酸化チタンは特に有利である。この1つの例はMerckからEusolex T200

0の商品名の下に入手可能な二酸化チタンである。

【0075】例えばオクチルシラノールがコーティングされた二酸化チタン顔料及び／又は水に反発するように表面処理されている二酸化ケイ素粒子も本発明に従って有利である。例えば公開されたヨーロッパ明細書 0 686 391で言及されているような球状ポリアルキルシルセスキオキサン (spherical polyalkylsilsesquioxane) 粒子が好ましい。そのようなポリアルキルシルセスキオキサン粒子は例えばDegussaからAerosil R972及びAerosil 200Vの商品名の下に入手可能である。

【0076】例えば鉄混合酸化物又はタルク (ケイ酸マグネシウム) のような結晶内の、ならびに調剤内で2種もしくはそれより多い型の金属酸化物を混合することによる種々の無機両親媒性顔料の型の混合物も本発明の目的のために有利である。ケイ酸マグネシウム、例えばGrolmannからTalkum Micronの商品名の下に入手可能なものが特に有利である。

【0077】油中の超微細二酸化チタンの分散系又は油性二酸化チタン懸濁液、例えば主にカプリル酸 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ] 及びカプリン酸 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ] のトリグリセリドの混合物であるカプリル／カプリン酸トリグリセリド中の二酸化チタンも本発明に従って有利である。例えばSolaveilからTi oveil TGの商品名の下に入手可能な油性二酸化チタン懸濁液が好ましい。

【0078】ラスター又は真珠箔顔料、特に又、銀及び金ラスター顔料も本発明の目的のために有利である。オキシ塩化ビスマス及び／又は二酸化チタンならびに雲母上のオキシ塩化ビスマス及び／又は二酸化チタンの粉末状顔料又はヒマシ油分散系が好ましい。そのようなオキシ塩化ビスマスはMerck RonaによりBironの商品名の下に種々の質で供給される。例えばBiron LF 2000が有利である。Merck KgaAからMicaの商品名の下に入手可能な真珠箔顔料、特に酸化鉄 ( $\text{Fe}_3\text{O}_3$ )、雲母及び二酸化チタンの混合物であるMica BlackならびにMica Mも特に好ましい。

【0079】着色作用を有する顔料、例えば下記に挙げるものも本発明の目的のために有利な固体である (括弧内にRowe Colour Index, 3<sup>rd</sup> edition, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971に従うカラーインデックス番号及び色相): Pigment Green (10006, 緑)、Pigment Yellow 1 (11680, 黄色)、Pigment Yellow 3 (11710, 黄色)、Pigment Orange 1 (11725, オレンジ色)、Pigment Red

3 (12120, 赤)、Pigment Red 12 (12370, 赤)、Pigment Red 7 (12420, 赤)、Pigment Brown 1 (12480, 褐色)、Pigment Yellow 16 (20040, 黄色)、Pigment Yellow 13 (21100, 黄色)、Pigment Yellow 83 (21108, 黄色)、Pigment Violet 23 (51319, すみれ色)、Pigment Red 122 (73915, 赤)、Pigment Blue 16 (74100, 青)、アルミニウム (77000, 白)、水和アルミナ (77002, 白)、Pigment Red 101及び102 (77015, 赤)、硫酸バリウム (77120, 白)、炭素 (77266, 黒)、Pigment Black 9 (77267, 黒)、Carbo medicinalis vegetabilis (77268:1, 黒)、Pigment Blue 28及びPigment Green 14 (77346, 緑)、Pigment Metal 2 (77400, 褐色)、Gold (77480, 褐色)、酸化鉄及び水酸化鉄 (77489, オレンジ色)、酸化鉄 (77491, 赤)、水和酸化鉄 (77492, 黄色)、酸化鉄 (77499, 黒)、ヘキサシアノ鉄酸鉄 (II) 及び鉄 (III) の混合物 (77510, 青)、Pigment White 18 (77713, 白) 及び銀 (77820, 白)。

【0080】他の有利な疎水性及び／又は両親媒性固体は、固体の形態で調剤中に存在する極微小ポリマー粒子である。本発明の目的のために好ましい例はポリカーボネート類、ポリエーテル類、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド類、ポリアクリレート類などである。

【0081】有利な例は極微小ポリアミド粒子、特にTORAYからSP-500の商品名の下に入手可能なものである。ポリアミド 6 (又: ナイロン 6) 及びポリアミド 12 (又: ナイロン 12) 粒子も有利である。ポリアミド 6はε-アミノカプロン酸 (6-アミノヘキサン酸) 又はε-カプロラクタムから構成されているポリアミド [ポリ (ε-カプロラクタム)] であり、ポリアミド 12はε-ラウロラクタムのポリ (ε-ラウロラクタム) である。本発明の目的のために有利な例はELF ATOCHEMからのOrgasol<sup>R</sup> 1002 (ポリアミド 6) 及びOrgasol<sup>R</sup> 2002 (ポリアミド 12) である。

【0082】さらに別の有利な極微小ポリマー粒子は極微小ポリメタクリレート類である。そのような粒子は例えばDOW CHEMICALからPOLYTRAP<sup>R</sup>の商品名の下に入手可能である。

【0083】極微小ポリマー粒子が表面コーティングされているのは、強制的ではないが特に有利である。こ



の表面処理は、それ自体既知の方法によりポリマー粒子に薄い親水性層を与えることを含み得る。有利なコーティングは、例えば二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ )、二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) 又は他に例えばポリメチルメタクリレートのような他のポリマーから成る。本発明の目的のために特に有利な極微小ポリマー粒子は、例えば米国特許明細書4, 898, 913に記載されている疎水性ポリマー粒子の親水性コーティングのための方法により得られるものである。

【0084】用いられる極微小ポリマー粒子の平均粒径は好ましくは $100\mu\text{m}$ 未満、特に有利には $50\mu\text{m}$ 未満であるように選ばれる。これに関し、用いられるポリマー粒子がいずれの形態(板(platelets)、棒、球など)で存在するかは、本質的に重要ではない。

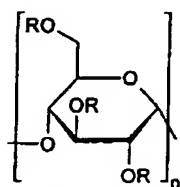
【0085】さらに別の好ましい疎水性及び/又は両親媒性固体は増粘性を示さない両親媒性改質多糖類である。

【0086】そのような両親媒性多糖類は例えば大部分ポリマー類似的に進行する反応で澱粉を1-、2-もしくは多官能基性試薬又は酸化剤と反応させることにより得られ得る。

【0087】これらの反応は本質的にエーテル化、エステル化又は選択的酸化によるポリグルカンのヒドロキシル基の改質に基づいている。これは例えば一般的構造式

【0088】

【化3】



構造式I

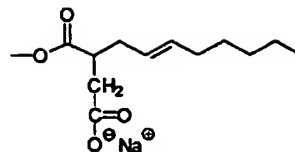
【0089】の澱粉エーテル及び澱粉エステルを与え、式中、Rは例えば水素及び/又はアルキル及び/又はアラルキル基(澱粉エーテルの場合)あるいは水素及び/又は有機及び/又は無機酸基(澱粉エステルの場合)であることができる。澱粉エーテル及び澱粉エステルは本発明の目的のために有利である。

【0090】澱粉エーテル、例えばテトラメチロールアセチレンジウレアを用いる澱粉のエーテル化により得られ得、非-粘液性(non-mucilaginous)澱粉(非膨潤性澱粉)と呼ばれるものを用いるのは特に有利である。

【0091】特に有利なのは澱粉エステル及び/又はその塩、例えば置換度が低い澱粉の半-エステルのナトリウム及び/又はアルミニウム塩、特にRが以下の構造

【0092】

【化4】



【0093】により特徴付けられる構造式Iの、そして例えばCERESTARからAmiogum<sup>®</sup> 23の商品名の下に入手可能なナトリウム澱粉n-オクテニルスクシネートならびにアルミニウム澱粉オクテニルスクシネート、特にCERESTARからDry Flo<sup>®</sup> Elite LL及びDry Flo<sup>®</sup> PCの商品名の下に入手可能なものである。

【0094】メタリン酸ナトリウムを用いる澱粉の架橋により生成し、chemagからMais OPの商品名の下に入手可能なジスターチホスフェート(Distarch Phosphate)(INCI)も有利である。

【0095】改質多糖類の平均粒径を $20\mu\text{m}$ 未満、特に有利には $15\mu\text{m}$ 未満であるように選ぶのが有利である。

【0096】改質フィロシリケートと組み合わせることが出来る改質多糖類の上記のリストはもちろん制限であることを意味していない。本発明の目的のための有利な固体である改質多糖類は、それ自体既知の化学的もしくは物理的のいずれかの多数の方法で得られ得る。そのような多糖類の製造のために、新規な方法も原則として考えられ得る。これに関し、改質多糖類が疎水性及び/又は両親媒性を示すことならびにそれらが増粘作用を有していないことが重要である。

【0097】上記のすべての場合、全顔料の合計濃度を調剤の合計重量に基づいて0.05重量%より多く、特に有利には0.05重量%~30重量%であるように選ぶのが有利であり、ここで1種もしくはそれより多い疎水性及び/又は両親媒性固体の合計含有率は、油相と水相の間の密度の差(25℃においてchempro/PAからのDMA 45型のコンピューター化デジタル密度計を用いて決定可能)が $0.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下であるように選ばれねばならない。

【0098】疎水性及び/又は両親媒性固体は調剤の油相中に導入される。問題の生成物の性質に依存して、それぞれの場合に用いられるべき固体の量を、発明的活動なしで簡単な調査実験により当該技術分野における熟練者が容易に決定することができる。

油相

本発明に従うO/Wエマルションの油相は有利には極性油の群から、例えばレシチンの群及び脂肪酸トリグリセリド、すなわち8~24、特に12~18個の炭素原子の鎖長を有する飽和及び/又は不飽和分枝鎖状及び/又は非分枝鎖状アルカンカルボン酸のトリグリセロールエ

ステルの群から選ばれる。脂肪酸トリグリセリドは例えば合成、半合成及び天然油、例えばカプリル／カプリン酸トリグリセリド、コグリセリド、オリーブ油、ヒマワリ油、大豆油、ピーナツ油、なたね油、アーモンド油、パーム油、ココナツ油、ヒマシ油、小麦胚油、ぶどう種油 (grape seed oil)、アザミ油 (thistle oil)、マツヨイグサ油 (evening primrose oil)、マカダミアナツ油などの群から有利に選ばれることができる。

【0099】本発明の目的のためにさらに別の有利な極性油成分は、3〜30個の炭素原子の鎖長を有する飽和及び／又は不飽和分枝鎖状及び／又は非分枝鎖状アルカンカルボン酸と3〜30個の炭素原子の鎖長を有する飽和及び／又は不飽和分枝鎖状及び／又は非分枝鎖状アルコールのエステルの群から、ならびに芳香族カルボン酸と3〜30個の炭素原子の鎖長を有する飽和及び／又は不飽和分枝鎖状及び／又は非分枝鎖状アルコールのエステルの群から選ばれることもできる。その場合そのようなエステル油はパルミチン酸オクチル、オクチルココエート (octyl cocoate)、イソステアリン酸オクチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、イソノナン酸セタリル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、ステアリン酸n-ブチル、ラウリン酸n-ヘキシル、オレイン酸n-デシル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸イソノニル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルドデシル、ヘプタン酸ステアリル、オレイン酸オレイル、エルカ酸オレイル、オレイン酸エルシル、エルカ酸エルシル、ステアリン酸トリデシル、トリメリト酸トリデシルならびにそのようなエステルの合成、半合成及び天然混合物、例えばジョジョバ油より成る群から有利に選ばれ得る。

【0100】さらに油相はジアルキルエーテルの群から有利に選ばれることができ、例えばジカプリリルエーテルが有利である。

【0101】油成分をイソエイコサン、ネオペンチルグリコールジヘプタノエート、プロピレングリコールジカプリレート／ジカプレート、カプリル／カプリン／ジグリセリルスクシネート、ブチレングリコールカプリレート／カプレート、乳酸C<sub>12-13</sub>-アルキル、酒石酸ジ-C<sub>12/13</sub>-アルキル、トリイソステアリン、ジペンタエリトリルヘキサカプリレート／ヘキサカプレート、プロピレングリコールモノイソステアレート、トリカプリリン、ジメチルイソソルバイドより成る群から選ぶのも好ましい。本発明に従うO/Wエマルジョンの油相が安息香酸C<sub>12-15</sub>-アルキルを含有するか、又はこれのみから成るのは特に有利である。

【0102】そのような油及びワックス成分のいずれの

所望の混合物も本発明の目的のために有利に用いられることとなる。

【0103】さらに、本発明に従うO/Wエマルジョンの油相は非極性油、例えば分枝鎖状及び非分枝鎖状炭化水素及びワックス、特に鉱油、ワセリン (石油)、パラフィン油、スクアラン及びスクアレノ、ポリオレフィン、水素化ポリイソブテン及びイソヘキサデカンの群から選ばれるものも同様に有利に含むことができる。ポリオレフィンの中でポリデセンが好ましい物質である。

【0104】油相は環状もしくは線状シリコン油も有利に含有するか、又はそのような油のみから成ることができるが、1種もしくは複数種のシリコン油と別に追加の含有率の他の油相成分を用いるのが好ましい。

【0105】本発明に従って用いられるべきシリコン油としてシクロメチコン (オクタメチルシクロテトラシロキサン) が有利に用いられる。しかしながら他のシリコン油、例えばセチルジメチコン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリ (メチルフェニルシロキサン) も本発明の目的のために有利に用いられ得る。

【0106】例えば動物及び植物由来の天然ワックス、例えばミツロウ、イボタロウ、マルハナバチミツロウ (bumble-bee wax) 及び他の昆虫ワックス、特に下記に挙げるものも本発明に従って有利である。

【0107】例えばミツロウは、ミツバチが巣を作るために用いるミツバチの分泌腺からの排泄産物である。黄色 (Cera flava)、褐色又は赤のいわゆる粗ワックスは、例えば遠心により蜜を除去したハチの巣を溶解し、溶解物を固体不純物から分離し、得られる粗ワックスを固化させることにより得られ得る。粗ワックスを酸化剤を用いる処理により完全に白く漂白することができる (Cera alba)。

【0108】ミツロウはセリンから成り、それはアルコールに容易に溶解し、セロチン酸CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>COOHとメリシン酸CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>28</sub>COOHならびにC<sub>16</sub>-〜C<sub>36</sub>-酸とC<sub>24</sub>-〜C<sub>36</sub>-アルコールの約70種のエステルから成るミリシンと呼ばれるエステル混合物の混合物である。ミツロウの必須の成分はパルミチン酸ミリシル、セロチン酸ミリシル及びパラフィンである。

【0109】他の昆虫ワックス、例えばマルハナバチミツロウ、シエラックワックス又はイボタロウは本質的に種々のエステルの混合物である。例えばイボタロウはチャイニーズアッシュ (chinese ash) 上で生きるワックスカイガラムシ (wax scale louse) (コックス・セリフェルス (Coccus ceriferus)) ならびにスケール種 (scale species) セロプラステス・セリフェルス (Ceroplastes ceriferus) 及びエリセルス・ペラ (Ericerus pela) から中国及

び日本で堆積 (deposited) されるか、又は生産される。それを木からこすり落とし、沸騰水中で再溶解させることにより精製する。イボタロウの主成分はセリルアルコールのセロチン酸エステルである。

【0110】シェラックワックスは、南アジア（インド、ビルマ、南中国）の木及びかん木上で非常に大きなコロニーで生きる（ラックは100,000に対するヒンジ語「ラック (Lakh)」に由来する）雌のラックかいがら虫（ケリア・ラッカ (Kerria lacca)）の分泌物であるラックから得られる。溶媒抽出により得ることができるシェラックワックスは、必須の成分としてミリシアルコール、メリシン酸及び他のワックスアルコール及び酸もしくはそれらのエステルを含有する。

【0111】植物ワックスも本発明の目的のために有利である。好適に用いられるのは比較的低い、又は高い植物、藻類、地衣植物、蘚類及び菌・カビのクチクラワックス、例えばカンデリラロウ、カルナバロウ、木ロウ、エスパルトグラスワックス (esparto grass wax)、コルクワックス、ライスワックス、サトウキビワックス (sugarcane wax)、フルーツワックス、例えばリンゴワックス、フラワーワックス、針葉樹からのリーフワックス、コーヒーワックス、亜麻ワックス (flax wax)、ゴマワックス (sesamewax)、ジョジョバ油などである。

【0112】例えばカンデリラロウは褐色から黄色がかった褐色の硬質のワックス状材料であり、それは親油性溶媒中に可溶性である。カンデリラロウは奇数脂肪族炭化水素（約42%）、エステル（約39%）、ロウ酸及びワックスアルコールを含有する。それは例えば刺のないトウダイグサ類（ユーフォルビア・セリフェラ (Euphorbia cerifera)）の細かく砕かれた多肉質の葉から、硫酸水溶液と一緒に煮沸することにより得ることができる。

【0113】カルナバロウは黄色がかった、緑がかった、又は暗灰色の材料であり、ブラジルファンバーム、コペルニシア・プルニフェラ (Copernicia prunifera) 又はカルナバーム (カルナバ・セリフェラ (Carnaubacerifera)) の葉から、例えばしおれた葉からワックス粉をブラシで集め (brushing)、それを溶融し、それを濾過し、固化させた後にそれを小片に破壊することにより、選択により得られる種々の質でそれを得ることができ

る。漂白剤によりカルナバロウの色を明るくすることができる。それは約85%のエステル、それぞれ約2~3%の遊離のロウ酸（カルナバ酸、ペヘン酸、リグノセリン酸、メリシン酸及びセロチン酸）、長鎖アルコール、ジオール及び不飽和炭化水素を含有する。

【0114】木ロウ（また：木ロウ (Japan tallow) 又はセラ・ジャポニカ (Cera japonica)）は無色又は黄色がかった純粋な植物脂肪であり、例えば日本において木一様ぬるで植物 (ルス・スクセダネア (Rhus succedanea)) の果実から煮沸によってそれを得ることができる。木ロウの主成分はパルミチン酸グリセロールエステルならびにジャパン酸 (Japanic acid) (ヘンイコサン二酸、 $C_{21}H_{40}O_4$ )、フェロゲン酸 (ドコサン二酸、 $C_{22}H_{42}O_4$ ) 及びトリコサン二酸 ( $C_{23}H_{44}O_4$ ) のエステルである。

【0115】エスパルトワックスは地中海諸国に固有のエスパルトグラス (グラミナセアエ (Graminaceae)) からのパルプ及び紙の製造において副産物として得られる。それは約15~17%のロウ酸（例えばセロチン酸及びメリシン酸）、20~22%のアルコール及び炭化水素ならびに63~65%のエステルから成る。

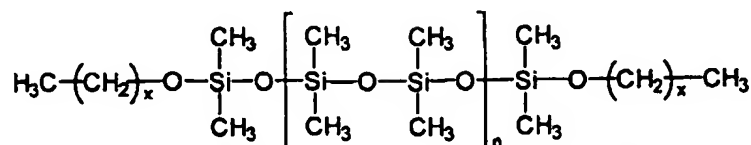
【0116】本発明の目的のために特に有利な天然ワックスは例えばKOSTER KEUNENからPermulin 1550及びPermulin 4002の商品名の下に得られるものならびにKAHLワックス精製 (wax refinery) からSchellack Wachs 7302 L及びCandellila Wachs 2039 Lの商品名の下に得られるものである。

【0117】化学的に改質されたワックス及び合成ワックスも本発明に従って有利である。好ましい改質ワックスは例えばビスワックスエステル、特にKOSTER KEUNENからBW Ester BW 67、BW Ester BW 80の商品名の下に入手可能なアルキルビスワックスである。

【0118】好ましい合成ワックスは例えばSCHLICKUMからビスワックス成分B 85の商品名の下に入手可能なもの及びシリコーンに基づくワックス、例えば以下の構造

【0119】

【化5】



【0120】[式中、xは18~24の数である]により特徴付けられるジアルコキシジメチルポリシロキサン

である。上記の構造式からのxが21であり、Th. Goldschmidt AGからAbil<sup>R</sup> Wax 2

440の商品名の下に入手可能なベヘノキシジメチコンが特に有利である。KOSTER KEUNENからSiliconyl Beeswaxの商品名の下に入手可能なケイ素に基づくワックスも本発明に従って好ましい。

【0121】さらに別の有利な合成ワックスはある種の脂肪酸及び／又は脂肪酸混合物、例えばC<sub>16-36</sub>脂肪酸、特にCroda GmbHからSyncrowax AW1Cの商品名の下に入手可能なものである。

エステルワックス                      商品名  
ミリスチン酸ミリスチル

Cetiol MM

Henkel KgaA

パルミチン酸セチル

Cutina CP

Henkel KgaA

ステアリン酸C<sub>14-34</sub>アルキル

Kesterwachs K 76 H

KOSTER KEUNEN

C<sub>20-40</sub>ジアルキルジメレート (C<sub>20-40</sub>dialkyl dimerate)

Kesterwachs K 80 D

KOSTER KEUNEN

ジテトラコサニルジメレート

Kesterwachs K70D

KOSTER KEUNEN

ステアリン酸C<sub>16-38</sub>アルキルヒドロキシステアロイル

Kesterwachs K80P

KOSTER KEUNEN

ステアリン酸C<sub>20-40</sub>アルキル

Kesterwachs K 82

KOSTER KEUNEN

ヒドロキシステアリン酸ヒドロキシステアリル

Elfacos C26 AKZO NOBEL

グリコールのエステル、特にリグノセリン酸 (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>22</sub>COOH)、セロチン酸 (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>COOH) 及び／又はモンタン酸 (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>COOH) のグリコールエステルも有利である。本発明の目的のために特別に有利なのはモンタン酸 (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>COOH) のグリコールエステルである。

【0122】本発明の目的のためにやはり有利なのは、  
1. 12~40個の炭素原子を有する飽和及び／又は不飽和分枝鎖状及び／又は非分枝鎖状モノー及び／又はジカルボン酸及び

2. 12~40個の炭素原子を有する飽和及び／又は不飽和分枝鎖状及び／又は非分枝鎖状アルコールのエステルであるエステルワックスである。

【0123】特に有利なエステルワックスは以下に挙げる群から選ばれるものである：

グリセリド                      商品名      入手先

C<sub>16-18</sub>トリグリセリド      Cremeol HF-52-SPC

Aarhus Oliefabrik

ヒドロキシステアリン酸グリセリル

Naturchem GMHS

Rahn

水素化ココグリセリド      Softisan 100

Huels AG

カプリル／カプリン／イソステアリン／アジピン酸トリグリセリド

Softisan 649

Dynamit Nobel

有利なモンタン酸グリコールは例えばClariantからWax EPharmaの商品名の下にモンタン酸ブチレングリコールとの混合物として入手可能である。

【0124】ワックス成分をグリセリドの群から、特にトリグリセリドの群から選ぶのも有利である。下記に挙げるグリセリド及びトリグリセリドが特に有利である：

C<sub>18-36</sub>-トリグリセリド

Syncrowax HGLC  
Croda GmbH

トリベヘン酸グリセリル

Syncrowax HRC  
Croda GmbH

トリ (12-ヒドロキシステアリン酸) グリセリル

Thixcin R  
Rheox/NRC

水素化ヒマシ油

Cutina HR  
Henkel KGaA

C<sub>16-24</sub>-トリグリセリド

Cremeol HF-62-SPC

Aarhus Oliefabrik

カリテオイル (karitee oil) 又はガラムバター (galam butter) と呼ばれるシアバター (CAS No. 68920-03-6) も本発明の目的のために特に好ましい。シアバターはアカテツ科 (Sapotaceae) に属する植物ブチロスpermum ム・パルクイ (Butyrospermum parkii) の種子又は仁の脂肪であり、約34~45重量%の固体脂肪酸 (主にステアリン酸) 及び約50~60重量%の液体脂肪酸 (主にオレイン酸を含む) から成る。化粧品もしくは皮膚科学的助剤及び添加剤  
本発明に従うO/W調剤が乳化剤を含むべき場合、O/Wエマルジョンの調製に適した乳化剤を用いるのが有利であり、これらは個別に、又は互いに組合わされて存在することができる。

【0125】単数もしくは複数の乳化剤は以下の化合物から成る群より有利に選ばれる：ポリグリセリル-2 ジポリヒドロキシステアレート、PEG-30 ジポリヒドロキシステアレート、セチルジメチコン コポリオール、グリコール ジステアレート、グリコール ジラウレート、ジエチレングリコール ジラウレート、ソルビタン トリオレート、グリコール オレート、グリセリル ジラウレート、ソルビタン トリスステアレート、プロピレングリコール ステアレート、プロピレングリコール ラウレート、プロピレングリコール ジステアレート、スクロース ジステアレート、PEG-3 ヒマシ油、ペンタエリトリチル モノステアレート、ペンタエリトリチル セスキオレート、グリセリル オレート、グリセリル ステアレート、グリセリル ジイソステアレート、ペンタエリトリチル モノオレート、ソルビタン セスキオレート、イソステアリン ジグリセリル スクシネート、グリセリル カブレート、パーム グリセリド、コレステロール、ラノリン、グリセリル オレート (40%のモノエステルを含有する)、ポリグリセリル-2 セスキイソステアレート、ポリグリセリル-2 セスキオレート、PEG-20 ソルビタ

ン ビスワックス、ソルビタン オレート、ソルビタン イソステアレート、トリオレイル ホスフェート、グリセリル ステアレート及びセテアレス-20 (cetear eth-20) (Th. Goldschmidt からのTeginacid)、ソルビタン ステアレート、PEG-7 水素化ヒマシ油、ステアレス-2 (steareth-2)、オレス-2 (oleth-2)、セチルアルコール及びセテアレス-30 (Th. Goldschmidtからの乳化剤E 2209)、PEG-5 大豆ステロール、PEG-6 ソルビタン ビスワックス、セテス-2 (ceteth-2)、グリセリル ステアレート SE、メチルグルコース セスキステアレート、PEG-10 水素化ヒマシ油、オレス-3、ソルビタン パルミテート、PEG-22/ドデシルグリコール コポリマー、ポリグリセリル-2 PEG-4ステアレート、ラネス-5 (laneth-5)、セテス-3、ラウレス-3 (laureth-3)、ステアリンアルコール及びステアレス-7及びステアレス-10 (Th. Goldschmidtからの乳化剤E-2155)、オレス-5、ソルビタン ラウレート、ラウレス-4、PEG-4 ラウレート、ポリソルベート 61、ポリソルベート 81、ベヘネス-10 (beheneth-10)、ポリソルベート 65、ポリソルベート 80、ラネス-10、トリセテアレス-4 ホスフェート、トリセテアレス-4 ホスフェート及びナトリウム C<sub>14-17</sub>-アルキル sec スルホネート (HoechstからのHostacerin CG)、PEG-8 ステアレート、グリセリル ステアレート及びPEG-100 ステアレート (ICIからのArlacel 165)、ポリソルベート 85、トリラウレス-4 ホスフェート、PEG-25グリセリル トリオレート、オレス-10、ステアレス-10、セテス-10、PEG-35 ヒマシ油、スクロース ステアレート、PEG-8 オレート、トリオレス-8 ホスフェート、PEG-40 ソルビタン

ラノレート、PEG-15 グリセリル リシノレート、コレス-24 (choleth-24) 及びセテス-24 (AmercholからのSolulan C-24)、C<sub>12-15</sub>-パレス-12 (C<sub>12-15</sub>-Parath-12)、PEG-20 グリセリル イソステアレート、PEG-40 水素化ヒマシ油、PEG-16 大豆ステロール、PEG-20 グリセリル オレート、PEG-20 ステアレート、ポリソルベート 80、PEG-20 メチルグルコース セスキステアレート、PEG-30 グリセリル イソステアレート、PEG-20 グリセリル ラウレート、セテス-20、セテアレス-25、PEG-30 ステアレート、PEG-30 グリセリル ステアレート、ポリソルベート 20、ラウレス-23、PEG-40 ステアレート、PEG-30 グリセリル ラウレート、PEG-50 ステアレート、PEG-100 ステアレート、PEG-150 ラウレート、ポリグリセリル-3 メチルグルコース ジステアレート、セテアレス-12、セテアレス-20及びステアレス-21、セテアレス-6、PEG-40 ヒマシ油、ナトリウム セテアリル サルフェート、レシチン、ラウレス-4 ホスフェート、プロピレングリコール ステアレート SE、PEG-25 水素化ヒマシ油、PEG-54 水素化ヒマシ油、グリセリル ステアレート SE、PEG-6 カプリル/カプリン酸グリセリド、グリセリルオレート及びプロピレングリコール、PEG-9 ステアレート、グリセリルラノレート、セテス-2、ポリソルベート 60、グリセリル ミリスレート、グリセリル イソステアレート及びポリグリセリル-3 オレート、グリセリル ラウレート、PEG-40 ソルビタン ペルオレート、ラウレス-4、グリセロール モノステアレート、セテアレス-3、ラノリン酸、イソステアリルグリセリル エーテル、セテアリルアルコール及びナトリウム セテアリルサルフェート、ステアレス-2、PEG-22 ドデシルグリコールコポリマー、ポリグリセリル-2 PEG-4 ステアレート、ペンタエリトリル イソステアレート、ポリグリセリル-3 ジイソステアレート、ソルビタン オレート及び水素化ヒマシ油及びCera alba及びステアリン酸、ナトリウムジヒドロキシセチル ホスフェート及びイソプロピル ヒドロキシセチル エーテル、メチルグルコース セスキステアレート、ステアレス-2及びPEG-8 ジステアレート、ステアレス-20、イソステアレス-20、メチルグルコース ジオレート、ソルビタン オレート及びPEG-2 水素化ヒマシ油及びオゾケライト及び水素化ヒマシ油、PEG-2 水素化ヒマシ油、PEG-45/ドデシルグリコール コポリマー、メトキシPEG-22/ドデシルグリコールコポリマー、水素化コグリセリド、ポリグリセリル-4 イソステアレート、PEG-40 ソルビタン ペルオレート、P

EG-40 ソルビタン ペルイソステアレート、PEG-20 グリセリル ステアレート、PEG-8 ビスワックス、ラウリルメチコン コポリオール、ポリグリセリル-2 ラウレート、ステアラミドプロピル PG ジモニウム クロリド ホスフェート、PEG-7 水素化ヒマシ油、トリエチル シトレート、PEG-20 メチルグルコース セスキステアレート、グリセリル ステアレート シトレート、セチルホスフェート ポリグリセロール メチルグルコース ジステアレート、ポロキサマー 101、カリウム セチル ホスフェート、イソステアレス-10、オレス-20、イソセテス-20、グリセリル イソステアレート、ポリグリセリル-3 ジイソステアレート、セテアリルアルコール及びPEG-20 ステアレート。

【0126】単数もしくは複数の乳化剤は、通常のアルカリ（例えば水酸化ナトリウム及びカリウム、炭酸ナトリウム及びカリウムならびにモノー及びトリエタノールアミン）を用いて完全に、又は部分的に中和された脂肪酸の群から特に好適に選ばれる。特に有利な例はステアリン酸及びステアレート、イソステアリン酸及びイソステアレート、パルミチン酸及びパルミテートならびにミリスチン酸及びミリスレートである。

【0127】本発明に従うと、乳化剤は10~40個の炭素原子を有する飽和及び/又は不飽和分枝鎖状及び/又は非分枝鎖状脂肪族アルコールの群からも好適に選ばれ、ブチルオクタノール、ブチルデカノール、ヘキシルオクタノール、ヘキシルデカノール、オクチルドデカノール、ペヘニルアルコール (C<sub>22</sub>H<sub>45</sub>OH)、セテアリルアルコール [セチルアルコール (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH) とステアリルアルコール (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH) の混合物]、セチル アラキドール [2-ヘキサデシル-1-エイコサノール (C<sub>36</sub>H<sub>73</sub>OH)]、ラノリンアルコール (羊毛ロウの非加水分解性アルコール画分であり、羊毛ロウの加水分解の後に得られる羊毛ロウ アルコール) ならびに/あるいは2-テトラデシルオクタデカノール (C<sub>32</sub>H<sub>65</sub>OH) が特に好ましい。最後に挙げた2つの脂肪族アルコールの有利な変形体はCondeaからIsolfol 36及びIsolfol 32の商品名の下に入手可能である。

【0128】言及した本発明の目的のために用いることができる乳化剤のリストはもちろん、制限であることを意味してはいない。

【0129】本発明に従う調剤は1種もしくはそれより多いヒドロコロイドも有利に含むことができる。

【0130】ヒドロコロイドは大部分線状の構造を有し、それぞれの分子の間の副及び主原子価結合及びかくして網状構造の形成を許す分子間相互作用力を有する巨大分子である。いくつかは水性の系においてゲル又は粘性の溶液を形成する水溶性天然もしくは合成ポリマーである。それらは水分子に結合する（水和）か、又はその

相互編成された巨大分子中に水を吸収して封入し、同時に水の移動性を制限することにより、水の粘度を向上させる。

【0131】ヒドロコロイドの群を以下の通りに：

●有機天然化合物、例えば寒天、カラゲーン、トラガカント、アラビアゴム、アルギネート、ペクチン、ポリオース、グアゴム、いなごめ花 (carob bean flower)、澱粉、デキストリン、ゼラチン、カゼイン、

●有機改質天然物質、例えばカルボキシメチルセルロース及び他のセルロースエーテル、ヒドロキシエチル及びヒプロピルセルロースなど、

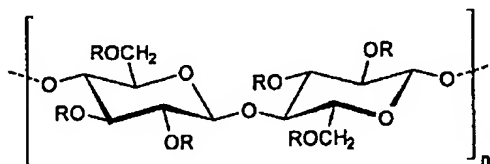
●完全に合成の有機化合物、例えばポリアクリル及びポリメタクリル化合物、ビニルポリマー、ポリカルボン酸、ポリエーテル、ポリイミン、ポリアミド、

●無機化合物、例えばポリケイ酸、粘土鉱物、例えばモンモリロナイト、ゼオライト、シリカに分けることができる。

【0132】本発明に従って好ましいヒドロコロイドの例はメチルセルロースであり、それはセルロースのメチルエーテルの名前である。それは以下の構造式

【0133】

【化6】



構造式 I I

【0134】により特徴付けられ、式中、Rは水素又はメチル基であることができる。

【0135】本発明の目的のために特に有利なのはセルロース混合エーテルであり、それは一般的にメチルセルロース類とも呼ばれ、主含有率のメチル基の他に2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル又は2-ヒドロキシブチル基も含有する。(ヒドロキシプロピル)メチルセルロース、例えばDow Chemical CompanyからMethocel E4Mの商品名の下に入手可能なものが特に好ましい。

【0136】構造式 I I 中のRが水素及び/又はCH<sub>2</sub>-COONaであることができるセルロースのグリコールエーテルのナトリウム塩であるナトリウムカルボキシメチルセルロースも本発明に従って好ましい。AqualonからNatrosol Plus 330 CSの商品名の下に入手可能であり、セルロースゴムとも呼ばれるナトリウムカルボキシメチルセルロースが特に好ましい。

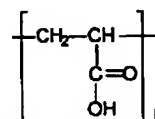
【0137】キサンタンゴムとも呼ばれ、一般にトウモロコシ糖の発酵により生成し、カリウム塩として単離さ

れるアニオン性ヘテロ多糖であるキサンタン (CAS No. 11138-66-2) も本発明の目的のために好ましい。それはキサントモナス・カンペストリス (Xanthomonas campestris) 及びいくつかの他の種により好氣的条件下で  $2 \times 10^6 \sim 24 \times 10^6$  の分子量で生産される。キサンタンは側鎖を有するβ-1, 4-結合グルコース (セルロース) を有する鎖から形成されている。サブグループ (「繰り返し単位」) の構造はグルコース、マンノース、グルクロン酸、アセテート及びピルベートから成る。

【0138】本発明に従って有利な他のヒドロコロイドはアクリル酸のポリマー、特にカルボマー又はカーボポール (Carbopols) (Carbopol<sup>®</sup> は実際はB. F. Goodrich Companyの登録商標である) の群から選ばれるものである。カーボポールは一般的構造式

【0139】

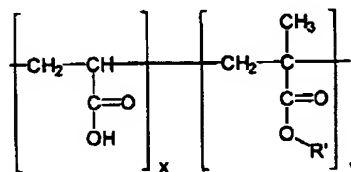
【化7】



【0140】の化合物であり、その分子量は約400, 000~4, 000, 000より多くであることができる。カーボポールの群はアクリレート-アルキル アクリレート コポリマー、例えば以下の構造：

【0141】

【化8】



【0142】[式中、R' は長鎖アルキル基であり、x 及びyは各モノマーのそれぞれの化学量論的含有率を表す数である] により特徴付けられるものも含む。これらのカーボポールも本発明の目的のためにやはり有利である。

【0143】有利なカーボポールの例は等級907、910、934、940、941、951、954、980、981、1342、1382、2984及び5984であり、これらの化合物は個別に、又は互いに組み合わせられて存在することができる。カーボポール981、1382及び5984 (個別に、又は互いに組み合わせられて) が特に好ましい。

【0144】アクリレート-アルキル アクリレート コポリマーと適合性であるC<sub>10-30</sub>-アルキル アクリレートと1種もしくはそれより多いアクリル酸、メタクリル酸もしくはそのエステルモノマーのコポリマーも

本発明の目的のために有利である。そのような化合物に関するINCI名は「Acrylates/C-10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer」である。特に有利なのはB. F. Goodrich CompanyからPemulen TR1及びPemulen TR2の商品名の下に入手可能なものである。

【0145】完成された化粧品のもしくは皮膚科学的調剤中の1種もしくはそれより多いヒドロコロイドの合計量は有利には、調剤の合計重量に基づいて1.0重量%未満、好ましくは0.01~0.5重量%であるように選ばれる。

【0146】本発明に従う調剤の水相は場合により低い炭素数のアルコール、ジオール又はポリオール及び又それらのエーテル、好ましくはエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセロール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルもしくはモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル、モノエチルもしくはモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテル及び類似的生成物ならびに又低い炭素数のアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、1,2-プロパンジオール及びグリセロールを有利に含むことができる。

【0147】添加剤又は活性成分として酸化防止剤を用いても、特に有利な調剤が得られる。本発明に従うと、調剤は有利には1種もしくはそれより多い酸化防止剤を含む。用いられるべき好ましい、しかしそれにもかかわらず任意である酸化防止剤は、化粧品の及び/又は皮膚科学的用途に適した、もしくは通常用いられるすべての酸化防止剤である。

【0148】酸化防止剤はアミノ酸（例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン）及びその誘導体、イミダゾール類、（例えばウロカニン酸）及びその誘導体、ペプチド類、例えばD, L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシン及びその誘導体（例えばアンセリン）、カロテノイド類、カロテン類（例えば $\alpha$ -カロテン、 $\beta$ -カロテン、リコペン）及びその誘導体、リポ酸及びその誘導体（例えばジヒドロリポ酸）、金チオグルコース、プロピルチオウラシル及び他のチオール類（例えばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミン及びそのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチル及びラウリル、パルミトイル、オレイル、 $\gamma$ -リノレイル、コレステリル及びグリセリルエステル）ならびにその塩、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸及びその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシド及び塩）ならびに非常に低い許容される用量における（例えばkg当たりにpモル~ $\mu$ モル）

スルホキシミン化合物（例えばブチオニン スルホキシミン、ホモシステイン スルホキシミン、ブチオニン スルホン、ペンター、ヘキサ-、ヘプタチオニンスルホキシミン）ならびに又（金属）キレート化剤（例えば $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン）、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸（例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EGTA及びそれらの誘導体、不飽和脂肪酸及びその誘導体（例えば $\gamma$ -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸及びその誘導体、ユビキノン及びユビキノール及びそれらの誘導体、ビタミンC及び誘導体（例えばパルミチン酸アスコルビル、Mgアスコルビルホスフェート、酢酸アスコルビル）、トコフェロール及び誘導体（例えばビタミンEアセテート）、ビタミンA及び誘導体（ビタミンAパルミテート）ならびにベンゾイン樹脂の安息香酸コニフェリル、ルチン酸及びその誘導体、フェルラ酸及びその誘導体、ブチル化ヒドロキシルトルエン、ブチル化ヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤク酸、ノルジヒドログアヤク脂酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸及びその誘導体、マンノース及びその誘導体、亜鉛及びその誘導体（例えばZnO、ZnSO<sub>4</sub>）、セレン及びその誘導体（例えばセレノメチオニン）、スチルベン及びその誘導体（例えばスチルベンオキシド、トランス-スチルベンオキシド）ならびに該活性物質の本発明に従って適した誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチド及び脂質）より成る群から有利に選ばれる。

【0149】本発明の目的のためには、油一溶性酸化防止剤の使用が特に有利である。

【0150】本発明の驚くべき性質は、本発明に従う調剤が化粧品の及び皮膚科学的活性成分のための皮膚中への優れたビヒクルであることで、好ましい活性成分とは酸化的ストレスから皮膚を保護することができる酸化防止剤である。これに関して好ましい酸化防止剤はビタミンE及びその誘導体ならびにビタミンA及びその誘導体である。

【0151】調剤中の酸化防止剤（1種もしくはそれより多い化合物）の量は調剤の合計重量に基づいて好ましくは0.001~30重量%、特に好ましくは0.05~20重量%、特に0.1~10重量%である。

【0152】ビタミンE及び/又はその誘導体が酸化防止剤である場合、そのそれぞれの濃度を調剤の合計重量に基づいて0.001~10重量%の範囲から選ぶのが有利である。

【0153】ビタミンAもしくはビタミンA誘導体あるいはカロテンもしくはその誘導体が酸化防止剤である場合、そのそれぞれの濃度を調剤の合計重量に基づいて0.001~10重量%の範囲から選ぶのが有利である。



【0154】当該技術分野における熟練者は、化粧品の調剤がほとんどの場合に通常の助剤及び添加剤なしでは考えられないことをもちろん承知しているであろう。従って本発明に従う化粧品の及び皮膚科学的調剤は、そのような調剤において通常用いられる化粧品の助剤、例えば増粘剤、充填剤、防腐剤、香料、消泡剤、色素、他の界面活性物質、皮膚緩和薬、湿潤剤及び／又は保湿剤、抗炎症物質、さらなる活性成分、例えばビタミン又はタンパク質、光保護剤、防虫剤、殺バクテリア剤、殺ウイルス剤、水、塩、抗微生物剤、タンパク質分解もしくは角質溶解物質、薬剤又は化粧品のもしくは皮膚科学的調剤の他の通常の成分、例えばアルコール、ポリオール、ポリマー、気泡安定剤、有機溶媒及び又は電解質も含むことができる。

【0155】対応する必要条件が医薬的調剤の調製に、必要な変更を加えて適用される。

【0156】本発明に従うO/Wエマルジョンを化粧品の及び皮膚科学的調剤のための基剤として用いることができる。後者は通常の組成を有することができ、それを例えば皮膚及び／又は毛髪処理及びケアのために、リップケア製品として、デオドラント製品として、ならびに装飾化粧品 (decorative cosmetics) におけるメーキャップ製品もしくはメーキャップ落とし製品として、あるいは光保護調剤として用いることができる。使用のためには、本発明に従う化粧品の及び皮膚科学的調剤を皮膚及び／又は毛髪に、化粧品のもしくは皮膚科学的組成物の場合に通常用いられる方法で十分な量で適用する。

【0157】従って本発明の目的のために、化粧品のもしくは局所用皮膚科学的組成物をその組成に依存して例えば皮膚保護クリーム、クレンジングミルク、サンスクリーンローション、ナリシングクリーム、デイもしくはナイトクリームなどとして用いることができる。いくつかの場合には、本発明に従う組成物を製薬学的調剤のための基剤として用いることもでき、有利である。

【0158】本発明に従う低粘度化粧品のもしくは皮膚科学的調剤は、例えばエアゾール容器、スクィーズボトルから、又はポンプ装置を用いて噴霧することができる調剤の形態、あるいはローラーオン装置を用いて適用することができる液体組成物の形態にあることができるが、通常のビン及び容器から適用することができるエマルジョンの形態であることもできる。

【0159】本発明の目的の場合、エアゾール容器から噴霧することができる化粧品のもしくは皮膚科学的調剤のために適したプロペラントは、通常の既知の容易に揮発する液化プロペラント、例えば炭化水素 (プロパン、ブタン、イソブタン) であり、それを単独で、又は互いの混合物として用いることができる。圧縮空気も有利に用いることができる。

【0160】当該技術分野における熟練者は、それ自体

無毒性であり、エアゾール調剤の形態で本発明を実現するために原則として適しているが、それでも環境へのその有害な影響もしくは他の関連する事情のために避けられるべきプロペラント、特にフッ素化炭化水素及びクロロフルオロカーボン (CFCs) があることをもちろん承知している。

【0161】サンスクリーンの形態にある化粧品の及び皮膚科学的調剤も好ましい。これらは好ましくは少なくとも1種のUV-Aフィルター物質及び／又は少なくとも1種のUV-Bフィルター物質をさらに含む。

【0162】しかしながら、その主な目的は太陽光に対する保護ではないが、それでもある含有率のUV保護剤を有している化粧品の及び皮膚科学的調剤を提供することも、本発明の目的のために有利である。かくして例えばUV-AもしくはUV-Bフィルター物質が通常デイクリーム中に導入される。

【0163】又、UV保護剤、光酸化防止剤 (light antioxidants) 及び必要なら防腐剤は、崩壊に対する調剤自身の有効な保護を与える。

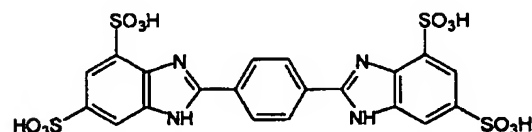
【0164】本発明に従う調剤は有利には、紫外線の全領域から毛髪及び皮膚を保護する化粧品の調剤を提供するために、UV-A及びUV-B領域内のUV線を吸収する物質を含むことができ、フィルター物質の合計量は調剤の合計量に基づいて例えば0.1重量%～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、特に1.0～15重量%である。それを毛髪もしくは皮膚のためのサンスクリーンとして用いることもできる。

【0165】本発明の目的のために有利なUV-Aフィルター物質はジベンゾイルメタン誘導体、特に4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタン (CAS No. 70356-09-1) であり、それはGivaudanによりParsol<sup>®</sup> 1789の名前の下に、及びMerckによりEusolex<sup>®</sup> 9020の商品名の下に販売されている。

【0166】さらに別の有利なUV-Aフィルター物質はフェニレン-1,4-ビス-(2-ベンズイミダジル)-3,3',5,5'-テトラスルホン酸:

【0167】

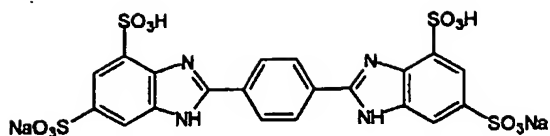
【化9】



【0168】及びその塩、特に対応するナトリウム、カリウムもしくはトリエタノールアンモニウム塩、特にフェニレン-1,4-ビス-(2-ベンズイミダジル)-3,3',5,5'-テトラスルホン酸ビス-ナトリウム塩:

【0169】

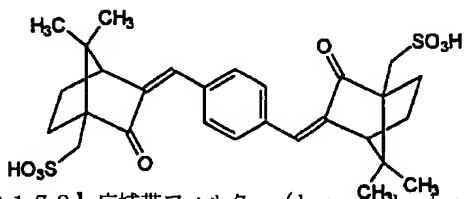
【化10】



【0170】ならびに1, 4-ジ(2-オキソ-10-スルホ-3-ボルニリデンメチル)ベンゼン及びその塩(特に対応する10-スルファト化合物、特に対応するナトリウム、カリウムもしくはトリエタノールアンモニウム塩)であり、それはベンゼン-1, 4-ジ(2-オキソ-3-ボルニリデンメチル-10-スルホン酸)とも呼ばれ、以下の構造により特徴付けられる:

【0171】

【化11】

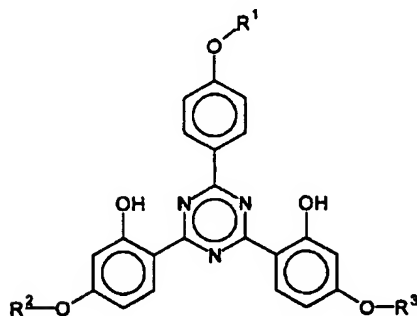


【0172】広域帯フィルター(broad-band filters)、すなわちUV-A及び又UV-B線の両方を吸収するフィルター物質も本発明の目的のために有利なUVフィルター物質である。

【0173】有利な広域帯フィルター及び/又はUV-Bフィルター物質は、例えば以下の構造:

【0174】

【化12】



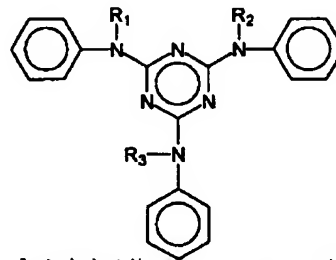
【0175】[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに独立して炭素数が1~10の分枝鎖状及び非分枝鎖状アルキル基の群から選ばれるか、あるいは1つの水素原子である]を有するビスレゾルシニルトリアジン誘導体である。CIBA-Chemikalien GmbHからTinosorb<sup>®</sup> Sの商品名の下に入手可能な2, 4-ビス-〔〔4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル〕-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン(INCI:アニソトリアジン(Anisotriazine))ならびにBASF Aktiengesellschaftにより

UVINUL<sup>®</sup> T 150の商品名の下に販売されているトリス(2-エチルヘキシル)-4, 4', 4''-(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイルトリイミノ)トリスベンゾエート、同意語: 2, 4, 6-トリス-〔アニリノ-(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)]-1, 3, 5-トリアジン(INCI:オクチル トリアゾン(Octyl Triazone))が特に好ましい。

【0176】構造式

【0177】

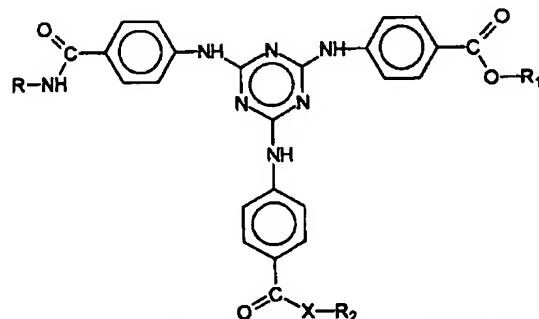
【化13】



【0178】を有する他のUVフィルター物質、例えば公開されたヨーロッパ明細書EP 570 838 A1に記載されているs-トリアジン誘導体も本発明の目的のために有利なUVフィルター物質であり、その化学構造は一般式

【0179】

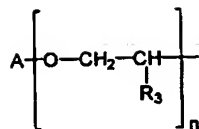
【化14】



【0180】[式中、Rは分枝鎖状もしくは非分枝鎖状 $C_1$ - $C_{18}$ -アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くの $C_1$ - $C_4$ -アルキル基で置換されていることができる $C_5$ - $C_{12}$ -シクロアルキル基であり、Xは酸素原子又はNH基であり、 $R_1$ は分枝鎖状もしくは非分枝鎖状 $C_1$ - $C_{18}$ -アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くの $C_1$ - $C_4$ -アルキル基で置換されていることができる $C_5$ - $C_{12}$ -シクロアルキル基又は水素原子、アルキル金属原子、アンモニウム基もしくは式

【0181】

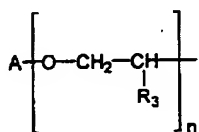
【化15】



【0182】の基であり、ここでAは分枝鎖状もしくは非分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くのC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されていることができるC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-シクロアルキル又はアリール基であり、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基であり、nは1~10の数であり、R<sub>2</sub>はXがNH基の場合は分枝鎖状もしくは非分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くのC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されていることができるC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-シクロアルキル基であり、Xが酸素原子の場合は分枝鎖状もしくは非分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くのC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されていることができるC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-シクロアルキル基又は水素原子、アルキル金属原子、アンモニウム基もしくは式

【0183】

【化16】

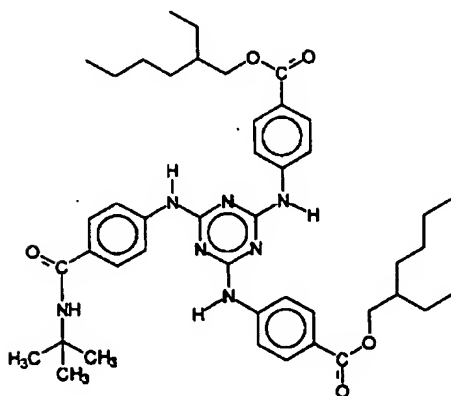


【0184】の基であり、ここでAは分枝鎖状もしくは非分枝鎖状C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-アルキル基、場合により1つもしくはそれより多くのC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキル基で置換されていることができるC<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-シクロアルキル又はアリール基であり、R<sub>3</sub>は水素原子又はメチル基であり、nは1~10の数である】により表される。

【0185】非対称的に置換されたs-トリアジンも本発明の目的のために特に好ましいUVフィルター物質であり、その化学構造は式

【0186】

【化17】

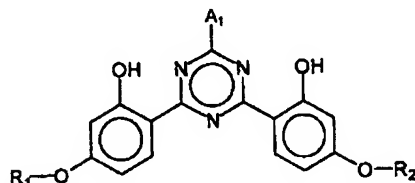


【0187】により表され、下記でジオクチルブチルアミドトリアゾンとも呼ばれる。

【0188】公開されたヨーロッパ明細書775 698は好ましいビスフェノールシニルトリアジン誘導体も記載しており、その化学構造は一般式

【0189】

【化18】



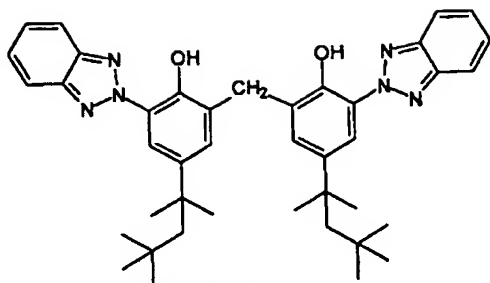
【0190】【式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びA<sub>1</sub>は非常に種々さまざまな有機基を示す】により表される。

【0191】2, 4-ビス { [4- (3-スルホナト) -2-ヒドロキシプロピルオキシ] -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (4-メトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン ナトリウム塩、2, 4-ビス { [4- (3- (2-プロピルオキシ) -2-ヒドロキシプロピルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (4-メトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス { [4- (2-エチルヘキシルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- [4- (2-メトキシエチルカルボキシル) フェニルアミノ] -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス { [4- (3- (2-プロピルオキシ) -2-ヒドロキシプロピルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- [4- (2-エチルカルボキシル) フェニルアミノ] -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス { [4- (2-エチルヘキシルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (1-メチルピロール-2-イル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス { [4-トリス (トリメチルシロキシシリルプロピルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (4-メトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス { [4- (2''-メチルプロベニルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (4-メトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン及び2, 4-ビス { [4- (1', 1', 1', 3', 5', 5', 5' -ヘプタメチルシロキシ-2''-メチルプロピルオキシ) -2-ヒドロキシ] フェニル} -6- (4-メトキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジンも本発明の目的のために有利である。

【0192】本発明の目的のために有利な広域帯フィルターは2, 2'-メチレンビス (6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール) であり、それは化学構造式

【0193】

【化19】

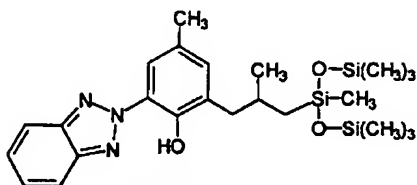


【0194】により特徴付けられ、CIBA-Chemikalien GmbHからTinosorb<sup>®</sup> Mの商品名の下に入手可能である。

【0195】本発明の目的のための他の有利な広域帯フィルタはドロメトリゾール トリシロキサニ (Drometrizole Trisiloxane) のINCI名を有する2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-[2-メチル-3-[1,3,3,3-テトラメチル-1-[(トリメチルシリル)オキシ]ジシロキサニル]プロピル]フェノール (CAS No. : 155633-54-8) であり、それは化学構造式

【0196】

【化20】



【0197】により特徴付けられる。

【0198】UV-Bフィルタは油溶性又は水溶性であることができる。有利な油溶性UV-Bフィルタ物質の例は：

- ・ 3-ベンジリデンショウノウ誘導体、好ましくは3-(4-メチルベンジリデン)ショウノウ、3-ベンジリデンショウノウ；
- ・ 4-アミノ安息香酸誘導体、好ましくは4-(ジメチルアミノ)安息香酸2-エチルヘキシル、4-(ジメチルアミノ)安息香酸アミル；
- ・ 2,4,6-トリアニリノ(p-カルボ-2'-エチル-1'-ヘキシルオキシ)-1,3,5-トリアジン；
- ・ ベンザルマロン酸のエステル、好ましくは4-メトキシベンジルマロン酸ジ(2-エチルヘキシル)、
- ・ 桂皮酸のエステル、好ましくは4-メトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル、4-メトキシ桂皮酸イソペンチル；
- ・ ベンゾフェノンの誘導体、好ましくは2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2,2'-

ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン

・ ならびにポリマーに結合したUVフィルタである。

【0199】有利な水溶性UV-Bフィルタ物質の例は：

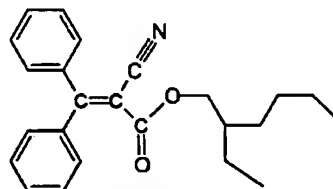
・ 2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸の塩、例えばそのナトリウム、カリウムもしくはそのトリエタノールアンモニウム塩ならびに又スルホン酸自身；

・ 3-ベンジリデンショウノウのスルホン酸誘導体、例えば4-(2-オキシ-3-ボルニリデンメチル)ベンゼンスルホン酸、2-メチル-5-(2-オキシ-3-ボルニリデンメチル)スルホン酸及びそれらの塩である。

【0200】本発明に従って有利に用いることができるさらに別の光保護フィルタ物質は2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチルヘキシル (オクトクリレン) であり、それはBASFからUvinul<sup>®</sup> N 539の名前の下に入手可能であり、以下の構造：

【0201】

【化21】



【0202】により特徴付けられる。

【0203】本発明に従う調剤中でポリマー結合もしくはポリマー性UVフィルタ物質、特にWO-A-92/20690に記載されているものを用いるのも有益に有利であり得る。

【0204】いくつかの場合には、本発明に従ってさらに別のUV-A及び/又はUV-Bフィルタ、例えばある種のサリチル酸誘導体、例えばサリチル酸4-イソプロピルベンジル、サリチル酸2-エチルヘキシル (=サリチル酸オクチル)、サリチル酸ホモメンチルを化粧品もしくは皮膚科学的調剤中に導入するのも有利であり得る。

【0205】示した本発明の目的のために用いることができるUVフィルタのリストは、もちろん制限であることを意味してはいない。

【0206】下記の実施例は本発明を制限することなくそれを例示するためのものである。実施例中の数値はそれぞれの調剤の合計重量に基づく重量パーセントである。

【0207】

【実施例】実施例：

【0208】

【表1】

	1	2	3	4	5
ステアリン酸	0.3				
セチルジメチルコホリオール				0.1	
グリセリルステアレートシレート				0.5	0.3
ジメチコン	2	2.5		2	
フェニルトリメチコン	2		3		
カプリル/カプリン酸トリグリセリト	5	5		5	5
安息香酸C <sub>12-15</sub> -アルキル		5	5	5	
ジカプリルエーテル	5	5	5		5
ブチレングリコール			5		2
ジカプリレート/カプリレート					
鉱油	4				
パルミチン酸セチル					0.5
ビスミンエーテル	0.5		0.5		0.5
ジエチルブタジートリアゾン			1		
アニソトリアゾン				2	
メチル桂皮酸エチル				8	
エチルトリアゾン			1		
メチルベンジリデンジオキソナリ			2		
ブチルメチルジベンジリデンジオキソナリ			1		
Eusolex T2000 ®	2.8	2.0	2.0		
Aerosil 380 ®		0.6	0.6	0.4	
酸化亜鉛				2.5	
ジステアリン酸セチル					8.5
防腐剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
グリセロール	3	6	10	6	10
チンナモン				0.1	0.1
Pemulen TR1 ®			0.1		
フェニルベンズイミダゾール-4-カルボン酸			2		
水酸化ナトリウム溶液 45%			1.2		
水	100まで	100まで	100まで	100まで	100まで

フロントページの続き

(72)発明者 アンヤ・ミュラー  
ドイツ・デー23843リユンペル・ビーゼ  
ンシュトラッセ 5